

PCT/JP2004/007467

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

25.05.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 4 年 5 月 1 7 日

REC'D 08 JUL 2004

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 4 - 1 4 6 8 8 4  
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 1 4 6 8 8 4]

WIPO

PCT

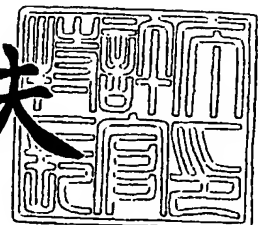
出 願 人  
Applicant(s): キヤノン株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 6 月 2 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 5 5 1 8 0

【書類名】 特許願  
【整理番号】 0002431-01  
【提出日】 平成16年 5月17日  
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿  
【国際特許分類】 C09D 11/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
    【氏名】 佐藤 公一  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
    【氏名】 中澤 郁郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
    【氏名】 東 隆司  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
    【氏名】 須田 栄  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
    【氏名】 池上 正幸  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
    【氏名】 椿 圭一郎  
【発明者】  
    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内  
    【氏名】 山岸 恵子  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000001007  
    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社  
    【代表者】 御手洗 富士夫  
【代理人】  
    【識別番号】 100069017  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 渡辺 徳廣  
    【電話番号】 03-3918-6686  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2003-149419  
    【出願日】 平成15年 5月27日  
【先の出願に基づく優先権主張】  
    【出願番号】 特願2004- 62967  
    【出願日】 平成16年 3月 5日  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 015417  
    【納付金額】 16,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9703886

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

2 種以上の液体組成物からなる印刷用の液体組成物のセットであって、機能性物質と、両親媒性のブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーと、液媒体を含有し、且つ前記ポリマーの有機酸基の  $pK_a$  の異なる、第 1 及び第 2 の液体組成物を有し、前記第 1 の液体組成物と前記第 2 の液体組成物を  $pH$  の異なる状態で接触させたときに、前記第 1 の液体組成物の  $pH$  が変化することで、前記第 1 の液体組成物に含まれる両親媒性のポリマーが増粘することを特徴とする液体組成物のセット。

## 【請求項 2】

前記第 1 の液体組成物と前記第 2 の液体組成物を接触させたときに、前記第 1 及び第 2 の液体組成物の  $pH$  が互いに変化することで、前記第 1 の液体組成物が増粘することを特徴とする請求項 1 記載の液体組成物のセット。

## 【請求項 3】

前記第 1 の液体組成物と前記第 2 の液体組成物の両親媒性のポリマーが異なる有機酸基または有機酸塩基を有し、前記有機酸基または有機酸塩基の  $pK_a$  の差が 0.3 以上であり、且つ前記第 1 及び第 2 の液体組成物の  $pH$  の差が 0.3 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の液体組成物のセット。

## 【請求項 4】

前記有機酸の  $pK_a$  の差が 2 以上であることを特徴とする請求項 3 記載の液体組成物のセット。

## 【請求項 5】

前記有機酸のうち少なくとも一方の有機酸の  $pK_a$  が 2 以下であることを特徴とする請求項 1 記載の液体組成物のセット。

## 【請求項 6】

前記有機酸が、ベンゾイックアシッド基、脂肪族ジカルボン酸基、芳香族ジカルボン酸基、ハロゲン置換ベンゾイックアシッド基及びスルホン酸基からなる群から選ばれるいずれかであることを特徴とする請求項 1 記載の液体組成物のセット。

## 【請求項 7】

前記両親媒性ポリマーがアルケニルエーテルからなるモノマーの繰り返し単位構造を有するブロックコポリマーであることを特徴とする請求項 1 記載の液体組成物のセット。

## 【請求項 8】

前記両親媒性のポリマーにより前記機能性物質が内包されていることを特徴とする請求項 1 記載の液体組成物のセット。

## 【請求項 9】

前記機能性物質が色材である請求項 8 記載の液体組成物のセット。

## 【請求項 10】

請求項 1 記載の液体組成物のセットを接触させて媒体に付与する工程を有することを特徴とする液体付与方法。

## 【請求項 11】

請求項 1 記載の液体組成物のセットのそれぞれの液体組成物にエネルギーを作用させることにより接触させて、前記液体組成物を媒体に付与するための液体付与手段と、前記液体付与手段を駆動するための駆動手段とを備えていることを特徴とする液体付与装置。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】液体組成物のセット、それを用いた液体付与方法および液体付与装置

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、機能性物質の記録媒体上での定着性や定着部間でのにじみの発生が防止される液体付与方法、それに用いる液体組成物のセット、並びに液体付与装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

機能性物質を含有する水性分散材料には、従来から機能性材料として、除草剤、殺虫剤等の農薬、抗がん剤、抗アレルギー剤、消炎剤等の医薬、また着色剤を有するインク、トナー等の着色用材料が良く知られている。近年、デジタル印刷技術は非常な勢いで進歩している。このデジタル印刷技術は、電子写真技術、インクジェット技術と言われるものがその代表例であるが、近年オフィス、家庭等における画像形成技術としてその存在感をますます高めてきている。

## 【0003】

インクジェット技術はその中でも直接記録方法として、コンパクト、低消費電力という大きな特徴がある。また、ノズルの微細化等により急速に高画質化が進んでいる。インクジェット技術の一例は、インクタンクから供給されたインクをノズル中のヒーターで加熱することで蒸発発泡し、インクを吐出させて記録媒体に画像を形成させるという方法である。他の例はピエゾ素子を振動させることでノズルからインクを吐出させる方法である。

## 【0004】

これらの方法に使用されるインクとしては通常染料水溶液が用いられるため、色の重ね合わせ時ににじみが生じたり、記録媒体上の記録箇所紙の繊維方向にフェザリングと言われる現象が現れたりする場合があった。また、主に染料が色材として用いられるため耐候性の向上も切に求められている。これらを改善する目的で反応性染料インク（特許文献2参照）を用いる例あるいは反応性顔料インクと染料の反応を用いている例（特許文献1参照）、反応性自己分散顔料を用いる例（特許文献3参照）もある。しかしながら未だなお多くの改善が望まれている状況である。

【特許文献1】米国特許第5320668号明細書（図1から図3）

【特許文献2】特開平5-208548号公報

【特許文献3】特開2000-129184号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0005】

本発明は、このような背景技術に鑑みてなされたものであり、機能性物質を含む液体組成物を用いて機能性物質の定着部からなる画像を記録媒体に形成する際に、機能性物質の定着部間でのにじみの発生を抑え、定着性の良好な液体組成物のセットを提供するものである。

## 【0006】

また、本発明は、上記の液体組成物のセットを用いて、機能性物質の混合を抑制することで、機能性物質の定着部間でのにじみの発生を抑えた画像を記録媒体に形成する液体付与方法を提供するものである。

また、本発明は、上記の液体組成物のセットを用いて、機能性物質の定着部間でのにじみの発生を抑えた画像形成方法に用いる液体付与装置を提供するものである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0007】

本発明における第1の発明は、2種以上の液体組成物からなる印刷用の液体組成物のセットであって、機能性物質と、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーと、液媒体を含有し、且つ前記ポリマーの有機酸基のpKaの異なる、第1及び第2の液体組成物を有し、前記第1の液体組成物と前記第2の液体組成物をpHの異なる状態で接触させたとき

に、前記第1の液体組成物のpHが変化することで、前記第1の液体組成物に含まれる両親媒性のポリマーが増粘することを特徴とする液体組成物のセットである。

【0008】

また、本発明における第2の発明は、第1の発明の液体組成物のセットを接触させて媒体に付与する工程を有することを特徴とする液体付与方法である。

また、本発明における第3の発明は、第1の発明の液体組成物のセットのそれぞれにエネルギーを作用させることにより接触させて、前記組成物を媒体に付与するための液体付与手段と、前記液体付与手段を駆動するための駆動手段とを備えていることを特徴とする液体付与装置である。

【0009】

本発明の液体組成物のセットを用いることで、機能性物質の記録媒体上での着色部に良好な定着性が得られ、かつ機能性物質の混合を抑制することで、異なる液体組成物から得られる着色部間でのにじみの発生を良好に抑えることが可能となる。

【発明の効果】

【0010】

本発明は、機能性物質を含む液体組成物を用いて機能性物質の定着部からなる画像を記録媒体に形成する際に、機能性物質の定着部間でのにじみの発生を抑え、定着性の良好な液体組成物のセットを提供することができる。

また、本発明は、上記の液体組成物のセットを用いて、機能性物質の混合を抑制することで、機能性物質の定着部間でのにじみの発生を抑えた画像を記録媒体に形成する液体付与方法を提供することができる。

また、本発明は、上記の液体組成物のセットを用いて、機能性物質の定着部間でのにじみの発生を抑えた画像形成方法に用いる液体付与装置を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明にかかる液体組成物のセットには、互いに接触した際に少なくとも一方の液体組成物の、少なくとも他方との接触部において増粘が生じる2種の液体組成物の組合せが含まれる。更に、このような組合せの2以上が含まれていてもよい。例えば、3種の液体組成物からなるセットの場合に、第1の液体組成物と第2の液体組成物とが上記の関係を示す組合せを構成し、第2の液体組成物と第3の液体組成物が上記の関係を満たす組合せを構成しているものが例示できる。

【0012】

各液体組成物は、機能性物質と、両親媒性のポリマーと、液媒体を含有する構成を有する。

本発明にかかる機能性物質とは、所望の機能を発揮する化合物または組成物を意味する。例えば、除草剤、殺虫剤等の農薬、抗がん剤、抗アレルギー剤、消炎剤等の医薬、また、色材、代表的には顔料あるいは染料をあげることができる。例えば、上記の農薬であれば除草効果を有する活性化合物、殺虫効果を有する活性化合物である。また、上記の医薬であれば、対象の症状を緩和または緩解する化合物である。本発明では、それら機能を有する物質を機能を発揮する場所への定着性、場所選択性を向上することにより機能発現を容易にすることができる。

【0013】

本発明は機能性物質が色材である場合に特に効果的である。色材としては、顔料のような粒状固体、染料化合物などを挙げることができる。

色材としては前述したように顔料が例としてあり、無機の無彩色顔料、有機、無機の有色顔料があり、また、無色または淡色の顔料、金属光沢顔料等を使用してもよい。本発明のために、新規に合成した顔料を用いてもよい。

【0014】

以下に、黒、シアン、マゼンタ、イエローにおいて、市販されている顔料を例示する。

黒色の顔料としては、Raven 1060 (商品名、コロンビアン・カーボン社製)、MOGUL-L (商品名、キャボット社製)、Color Black FW1 (商品名、デグッサ社製)、MA100 (商品名、三菱化学社製) 等を挙げることができるが、これらに限定されない。

**【0015】**

シアン色の顔料としては、C. I. Pigment Blue-15:3、C. I. Pigment Blue-15:4、C. I. Pigment Blue-16、等が挙げられるが、これらに限定されない。

**【0016】**

マゼンタ色の顔料としては、C. I. Pigment Red-122、C. I. Pigment Red-123、C. I. Pigment Red-146、等が挙げられるが、これらに限定されない。

**【0017】**

イエローの顔料としては、C. I. Pigment Yellow-74、C. I. Pigment Yellow-128、C. I. Pigment Yellow-129、等が挙げられるが、これらに限定されない。

**【0018】**

また、本発明には顔料同様に染料を用いることもできる。使用しうる染料は、公知のものでも新規のものでもよく、例えば以下に述べるような直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料、食品用色素の水溶性染料、脂溶性(油溶性)染料又は、分散染料の不溶性色素を用いることができるが、固体化した状態で使用されてもよい。この点では好ましくは、例えば、油溶性染料が使用される。

**【0019】**

例えば、水溶性染料としては、C. I. ダイレクトブラック、-17、-62、-154；C. I. ダイレクトイエロー、-12、-87、-142；C. I. ダイレクトレッド、-1、-62、-243；C. I. ダイレクトブルー、-6、-78、-199；C. I. ダイレクトオレンジ、-34、-60；C. I. ダイレクトバイオレット、-47、-48；C. I. ダイレクトブラウン、-109；C. I. ダイレクトグリーン、-59等の直接染料、

C. I. アシッドブラック、-2、-52、-208；C. I. アシッドイエロー、-11、-29、-71；C. I. アシッドレッド、-1、-52、-317；C. I. アシッドブルー、-9、-93、-254；C. I. アシッドオレンジ、-7、-19；C. I. アシッドバイオレット、-49等の酸性染料、C. I. リアクティブブラック、-1、-23、-39；C. I. リアクティブイエロー、-2、-77、-163；C. I. リアクティブレッド、-3、-111、-221；C. I. リアクティブブルー、-2、-101、-217；C. I. リアクティブオレンジ、-5、-74、-99；C. I. リアクティブバイオレット、-1、-24、-38；C. I. リアクティブグリーン、-5、-15、-23；C. I. リアクティブブラウン、-2、-18、-33等の反応染料；

C. I. ベーシックブラック、-2；C. I. ベーシックレッド、-1、-12、-27；C. I. ベーシックブルー、-1、-24；C. I. ベーシックバイオレット、-7、-14、-27；C. I. フードブラック、-1、-2等が挙げられる。

**【0020】**

また、油溶性染料として、以下に、各色の市販品を例示する。

黒色の油溶性染料としては、C. I. Solvent Black-3、-22:1、-50等が挙げられるが、これらに限定されない。

**【0021】**

イエローの油溶性染料としては、C. I. Solvent Yellow-1、-25:1、-172等が挙げられるが、これらに限定されない。

オレンジの油溶性染料としては、C. I. Solvent Orange-1、-40

: 1, -99 等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0022】

レッドの油溶性染料としては、C. I. Solvent Red-1, -111, -29 等が挙げられるが、これらに限定されない。

バイオレットの油溶性染料としては、C. I. Solvent Violet-2, -11, -47 等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0023】

ブルーの油溶性染料としては、C. I. Solvent Blue-2, -43, -134 等が挙げられるが、これらに限定されない。

グリーンの油溶性染料としては、C. I. Solvent Green-1, -20, -33 等が挙げられるが、これらに限定されない。

ブラウンの油溶性染料としては、C. I. Solvent Brown-1, -12, -58 等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0024】

機能性物質は、液体組成物の全質量に対して、0.01~80質量%の範囲で含有させることが好ましい。機能性物質を2種以上用いる場合は、その合計量がこの範囲になるように設定することが好ましい。機能性物質の量が、0.01質量%以上であれば好ましい機能が得られ、80質量%以下であれば好ましい分散性が得られる。好ましい範囲としては0.1質量%から50質量%の範囲である。さらに好ましくは0.3質量%から30質量%の範囲である。

【0025】

また、本発明に用いられる液体組成物は液媒体を含有する。本発明の液体組成物に含まれる液媒体は、特に限定されないが、液体組成物に含まれる成分を溶解、懸濁または分散できる液媒体を意味する。本発明では、直鎖、分岐鎖、環状の各種脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、複素芳香族炭化水素などの非水溶性有機溶剤、水溶性有機溶剤、水などが液媒体として使用でき、もちろんそれらの混合溶媒を使用することも可能である。

【0026】

特に、本発明の液体組成物では、水あるいは、水と水溶性有機溶剤からなる水性液媒体を好適に使用することができる。水溶性有機溶剤の例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコール類、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールエーテル類、N-メチル-2-ピロリドン、置換ピロリドン、トリエタノールアミン等の含窒素溶媒等を挙げることができる。また、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の一価アルコール類を用いることもでき、必要に応じてその2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0027】

水性液媒体のpHに関しても全ての範囲で使用可能であるが、好ましくはpHは1から14の間である。本発明に用いられる液媒体の含有量は、0.9質量%以上99質量%以下の範囲から選択でき、好ましくは10質量%以上99質量%以下である。0.9質量%以上であれば組成物としての好ましい粘性が得られ、99質量%以下であれば機能性物質の好ましい機能が発揮できる。

【0028】

また、本発明における液体組成物に使用される両親媒性ポリマーとしては、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーが用いられ、必要に応じて2種以上の両親媒性ポリマーを組み合わせる同一液体組成物中に用いることもできる。本発明で言うブロックポリマーは異なる繰返し単位構造からなるポリマーユニットすなわちブロックセグメントが共有結合で結ばれた共重合体であり、ブロックコポリマーあるいはブロック共重合体とも言う。

【0029】

本発明では両親媒性のポリマーを使用することを特徴としているが、両親媒性とは、親媒性を有する部位と疎媒性を有する部位を併せ持つ性質を言う。たとえば媒質が水であった場合、両親媒性物質はミセル粒子を形成し、該粒子を観測することができる。

**【0030】**

ブロックポリマーは、ブロックポリマーまたはブロックコポリマーと呼ばれる、異なるセグメント構造のポリマーが一つの鎖状に共有結合で結合したポリマーである。また、本発明で用いられるグラフトポリマーは二つのポリマー鎖が枝状に結合したポリマーであり、例えば幹と枝で親媒性の異なる性質を有しているとき両親媒性のグラフトポリマーとなる。グラフトコポリマーあるいはグラフト共重合体とも呼ばれる。典型的には異なるセグメント構造のポリマーがT字状に共有結合したポリマーである。

**【0031】**

本発明においては、より好ましくは第1の組成物中、第2の組成物中、ともにブロックポリマーが用いられる。一次構造の直線性の良いブロックポリマーを用いることによりより良好に機能性物質の内包状態を実現することが可能である。

**【0032】**

次に本発明にさらに特徴的に用いられる成分であるブロックポリマーについて説明する。本発明に用いることができるブロックポリマーとして、具体的な例をあげると、アクリル、メタクリル系ブロックポリマー、ポリスチレンと他の付加重合系または縮合重合系のブロックポリマー、ポリオキシエチレン、ポリオキシアルキレンのブロックを有するブロックポリマー等、従来から知られているブロックポリマーを用いることもできる。本発明において、ブロックポリマーはAB、ABA、ABD等のブロック形態がより好ましい。A、B、Dはそれぞれ異なるブロックセグメントを示す。良好な内包状態を形成しうる点でABDブロックポリマーが好ましく、ABDブロックポリマーであってABDの順に疎水性、親水性、親水性のブロックセグメントが形成されているポリマーがより好ましく、さらにその疎水性、親水性、親水性のうちBが非イオン性の親水性であり、Dがイオン性の親水性であることが好ましい。

**【0033】**

また、本発明では、ブロックポリマーがあるポリマー鎖にT字状に結合してグラフトポリマーとなってもよい。また、ブロックポリマーの各セグメントは共重合セグメントであってもよいし、その共重合の形態は限定されず、例えばランダムセグメントであってもグラジュエーションセグメントであってもよい。

**【0034】**

本発明では、ポリアルケニルエーテル構造を含むブロックポリマーが好ましく用いられる。特に好ましくはポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーである。本発明に好ましく用いられるポリアルケニルエーテル構造を含むブロックポリマーの合成法は多数報告されているが、青島らによるカチオンリビング重合による方法（ポリマーブレタン誌15巻、1986年417頁、特開平11-322942号公報）が代表的である。カチオンリビング重合でポリマー合成を行うことにより、ホモポリマーや2成分以上のモノマーからなる共重合体、さらにはブロックポリマー、グラフトポリマー、グラジュエーションポリマー等の様々なポリマーを、長さ（分子量）を正確に揃えて合成することができる。また、ポリアルケニルエーテルは、その側鎖に様々な官能基を導入することができる。カチオン重合法は、他にHI/I<sub>2</sub>系、HCl/SnCl<sub>4</sub>系等で行うこともできる。

**【0035】**

また、ポリアルケニルエーテル構造を含むブロックポリマーの構造は、ビニルエーテルと他のポリマーからなる共重合体であってもよい。好ましくはポリビニルエーテル繰り返し単位構造からなるポリマーが使用される。

**【0036】**

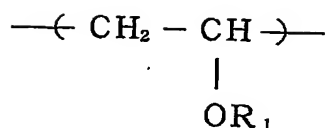
ポリビニルエーテル構造を含むブロックポリマーの繰り返し単位構造の一例は以下の一般式(1)で表される。

**【0037】**



## 【化1】

## 一般式 (1)



## 【0038】

[式中、 $R_1$  は炭素数 1 から 18 までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、または  $\text{—(CH(R}_2\text{))—CH(R}_3\text{)—O)—R}_4$  もしくは  $\text{—(CH}_2\text{)}_m\text{—(O)}_n\text{—R}_4$  から選ばれる。1 及び  $m$  はそれぞれ独立に 1 から 12 の整数から選ばれ、 $n$  は 0 または 1 である。また  $R_2$ 、 $R_3$  はそれぞれ独立に H、もしくは  $\text{CH}_3$  である。 $R_4$  は H、炭素数 1 から 6 までの直鎖、分岐または環状のアルキル基、 $\text{—Ph}$ 、 $\text{—Py r}$ 、 $\text{—Ph—Ph}$ 、 $\text{—Ph—Py r}$ 、 $\text{—CHO}$ 、 $\text{—CH}_2\text{CHO}$ 、 $\text{—CO—CH=CH}_2$ 、 $\text{—CO—C(CH}_3\text{)=CH}_2$ 、 $\text{—CH}_2\text{COOR}_5$  からなり、 $R_4$  が水素原子以外である場合、炭素原子上の水素原子は、炭素数 1 から 4 の直鎖または分岐のアルキル基または F、Cl、Br と、また芳香環中の炭素原子は窒素原子とそれぞれ置換することができる。 $R_5$  は H、または炭素数 1 から 5 のアルキル基である。]

## 【0039】

なお、上記の  $\text{—Ph}$  はフェニル基、 $\text{—Py r}$  はピリジル基、 $\text{—Ph—Ph}$  はビフェニル基、 $\text{—Ph—Py r}$  はピリジルフェニル基をそれぞれ表す。ピリジル基、ビフェニル基およびピリジルフェニル基については、可能な位置異性体のいずれのものであってもよい。

## 【0040】

前記一般式 (1) で表される繰り返し単位構造は、本発明で好ましく用いられる ABD トリブロックポリマーの A もしくは B セグメント中に好ましく用いられる。本発明で特徴的に用いられる有機酸もしくは有機酸の塩の形の官能基を持つ繰り返しユニット構造の例については後述する。

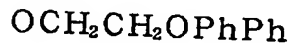
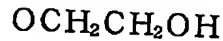
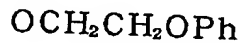
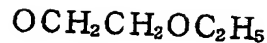
## 【0041】

用いられる一般式 (1) で表される繰り返し単位構造の具体例としては、以下のものが例としてあげられる。

なお、一般式 (1) で表される繰り返し単位構造の  $\text{—(CH}_2\text{—CH)—}$  に結合している側鎖の  $\text{—OR}_1$  基のみの構造を以下に示す。

## 【0042】

## 【化2】



## 【0043】

(Phはフェニレンまたはフェニル基を表す。)

両親媒性のブロックポリマーは、例えば疎水性のブロックセグメントと親水性のブロックセグメントを選択、合成することにより得ることができる。また、グラフトポリマーの場合、例えば疎水性のポリマーセグメントを親水性のポリマーにグラフト結合させることにより両親媒性のポリマーを得ることができる。

## 【0044】

本発明で用いられるブロックポリマーの分子量分布 $M_w$  (重量平均分子量) /  $M_n$  (数平均分子量) は2.0以下であることが好ましい。更に好ましくは1.6以下であり、更に好ましくは1.3以下である。さらに好ましくは1.2以下である。分子量分布がより均一であれば、機能性物質の分散についてもより均一に行いやすい。

## 【0045】

本発明で用いられるブロックポリマーあるいはグラフトポリマーの数平均分子量 $M_n$ は200以上である。好ましくは3000以上であり、100万を超えないほうが良い。数平均分子量が200未満である場合、機能性物質の分散安定性が良くない場合がある。本発明のポリマーの数平均分子量、重量平均分子量は、体積排除クロマトグラフィー (別名ゲルパーミエーションクロマトグラフィー/GPC) で測定することが可能である。

## 【0046】

本発明の液体組成物に用いられるブロックポリマーまたはグラフトポリマーの含有量は、0.1質量%以上90質量%以下であり、好ましくは1質量%以上50質量%であり、0.1質量%以上であれば液体組成物中での機能性物質の好ましい分散または溶解状態が得られ、90質量%以下であれば、好ましい粘度が得られる。

## 【0047】

液体組成物に含有される機能性物質は、外的環境からの影響による変性を抑制する意味でブロックポリマーまたはグラフトポリマーに内包されていることが好ましい。自己集積構造を形成することにより機能性物質を容易に内包することができる点で両親媒性のブロックポリマーまたはグラフトポリマーは効果的である。また、分散安定性向上、包接性向上が機能性物質表面と物理的に絡まり親和しやすい点を有しているため好ましい。さらに後に詳述するように記録媒体上で被覆層を形成しやすい点でもフレキシブルであることが好ましい。このためにはブロックポリマーの主鎖のガラス転移温度 $T_g$ は、好ましくは20℃以下であり、より好ましくは0℃以下であり、さらに好ましくは-20℃以下である。この点でもポリビニルエーテル構造を有するポリマーは、ガラス転移点が低く、フレキシブルな特性を有するため、好ましく用いられる。

## 【0048】

本発明の液体組成物は、前述したように好ましくは機能性物質を内包している。内包状態は、例えば、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーが形成する水中でのミセルに、水に不溶の有機溶媒中に色材を溶解させたものを添加し、その後有機溶媒を留去することにより形成することが出来る。そのほかに有機溶剤中にブロックポリマーまたはグラフトポリマーと色材を共溶解させもしくは均一分散させた状態から、水系の溶媒中に転相することにより自己集積のプロセスを利用することにより包接状態を形成することも可能である。

## 【0049】

残存溶媒は留去してもよい。さらには、例えばブロックポリマーまたはグラフトポリマーが形成する水中でのミセルに、水に不溶の有機溶媒中に顔料を分散させたものを添加することによっても内包状態を形成することが出来る。

## 【0050】

内包状態の確認は、各種電子顕微鏡、X線回折等の機器分析により実施することが可能である。また、ミセル状態の包接の場合、ミセル崩壊条件で色材が溶媒からポリマーと別々に分離することで内包状態を間接的に確認することが出来る。

## 【0051】

以上説明したようにブロックポリマーまたはグラフトポリマーがミセル状態を形成することが好ましく、そのためにも、本発明に用いられるブロックポリマーまたはグラフトポリマーとしては両親媒性ものが効果的である。ブロックポリマーまたはグラフトポリマーはこの意味でより好ましくはイオン性の繰り返し単位構造を有するポリマーセグメントを有することが好ましい。後述する必要性からもイオン性の繰り返し単位構造を有していることが好ましいが内包状態を形成するためにも好ましい。本発明においては分散の安定性、機能性物質の内包、粘性等の諸特性の上からブロックポリマーを用いることが好ましい。

## 【0052】

液体組成物に含有される機能性物質の全量に対して、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーに内包されている機能性物質の割合は、好ましくは90質量%以上、より好ましくは95質量%以上、さらには98質量%以上が好ましい。この量比に関しても各種電子顕微鏡、X線回折等の機器分析、色材の場合は発色濃度分析等により、また、前記した間接法によっても観測することが可能である。

また、本発明の液体組成物には上記以外の、例えば酸化防止剤、減粘剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、防かび剤等の添加物を含有させることも可能である。

## 【0053】

本発明においては、以上説明したような、機能性物質と、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーと、液媒体を含有する液体組成物を、少なくとも2種類を使用する。本発明は、その2種類の液体組成物、例えば、機能性物質として色材を用いた液体組成物が、典型的には記録媒体上で接液したとき、少なくとも片方の液体組成物がもう一方の液体組成物によって感応し、増粘することで該2種の液体組成物間のにじみが抑制されたり、乾燥速度が向上したりする、画像形成方法である。従って、2種の液体組成物は異なるものであり、好ましくはブロックポリマーまたはグラフトポリマーが異なるものであり、しかも好ましくは接液によって感応し、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーが変性するものである。

## 【0054】

このようなケースの例をさらに具体的に説明する。両親媒性のブロックポリマーが形成するミセルに黒色の顔料を内包した、水分散インクがあり、このブロックポリマーの親水ユニットはpKaが6の有機酸の塩を親水基として持つものであり、pH9に調製する。さらに今ひとつのインク組成物として、両親媒性のブロックポリマーが形成するミセルに黄色の顔料を内包した、水分散インクがあり、このブロックポリマーの親水ユニットはpKaが2の有機酸の塩を親水基として持つものであり、pHを2に調製する。この場合、

両者のインク組成物共に、イオン性の親水基をもつため、また、それぞれの  $pK_a$  と  $pH$  から同程度のイオン解離状態をとらせることができるため、色材の内包、分散が良好であり、かつ粒子の相互作用もイオン反発により抑制され、粘性も低くすることが可能である。一方、前者と後者が隣接箇所にインクジェット記録され、接液すると、後者のインクは前者のインクにより  $pH$  が酸性サイドに変化し、親水基のカルボン酸ナトリウムが中和されミセル粒子同士が強く相互作用する力が働くようになり、増粘される。極端な場合粒子が凝集する。いずれにしても組成物としては増粘し、ブリードすなわち色交じりが減少する。この場合、片方のブロックポリマーの親水基の  $pK_a$  ともう片方のブロックポリマーの  $pK_a$  が異なることが必要であり、好ましくはその差が 0.3 以上あると良い。さらに好ましくは 1 以上である。また、組成物の  $pH$  も同様に 0.3 以上異なることが好ましく、さらに好ましくは 1 以上あるいは 2 以上あるいは 4 以上である。差が大きいほどインク組成の自由度が高まるため好ましい。

#### 【0055】

本発明において、上記の様に第 1 の液体組成物と第 2 の液体組成物とが接した際にこれらの液体組成物の少なくとも一方に増粘が生じるが、第 1 の液体組成物と第 2 の液体組成物とが接するとは、第 1 の液体組成物の液面と第 2 の液体組成物の液面とが接触する場合、または記録媒体中に液体組成物が膨潤した状態で接液したりする場合のことを表し、2 つの液体組成物の液体を一度に容器に入れて機械的に混合することとは異なるものである。例えば、インクジェット記録により、同時に吐出された 2 つの液体組成物の液体の液面が接触し、接触した界面から互に内部に移動した各々の液体組成物の  $pK_a$  と  $pH$  の変化により強く相互作用し、顔料内包分散体がより強く相互作用し、液体組成物が増粘される。

#### 【0056】

本発明において、通常増粘する方の液体組成物は、 $pK_a$  の大きなポリマーを含有する組成物の方である。

また、前記有機酸の組み合わせとして好ましいのは、 $pK_a$  の大きいものと小さいものとがそれぞれ、脂肪族カルボン酸と芳香族カルボン酸、脂肪族カルボン酸と芳香族ジカルボン酸、脂肪族カルボン酸とハロゲン置換ベンゾイックアシッド基、脂肪族カルボン酸とスルホン酸基、芳香族カルボン酸と芳香族ジカルボン酸、芳香族カルボン酸とハロゲン置換ベンゾイックアシッド基、芳香族カルボン酸とスルホン酸基、芳香族ジカルボン酸と芳香族カルボン酸とスルホン酸基、芳香族ジカルボン酸とハロゲン置換ベンゾイックアシッド基、芳香族ジカルボン酸とスルホン酸基の組み合わせが好ましい例として挙げられる。

#### 【0057】

前記有機酸のうち少なくとも一方の有機酸の  $pK_a$  が 2 以下、あるいは 0 以下であることが特に好ましい。また該有機酸がベンゾイックアシッド基、脂肪族ジカルボン酸基、芳香族ジカルボン酸基、ハロゲン置換ベンゾイックアシッド基またはスルホン酸基であることが好ましい。

#### 【0058】

本発明においては好ましくは機能性物質を分散した液体組成物が用いられる。特に色材を用いた分散インク組成物が代表的である。分散する色材としては顔料、染料の場合は溶剤状態でなく分散状態で用いる。このような色材分散インク組成物は、従来用いられる色材を溶解状態で用いる典型例、水溶性染料を用いる水性染料インク組成物に比べ、本発明においては増粘あるいは凝集の作用が効果的であり、色にじみが大きく改善され、また乾燥時間の短縮効果あるいは短時間定着性を大きく改善することが可能である。2 種のインク組成物を用いることが特に好ましい。またそのとき色材は両親媒性ブロックポリマーに内包されていることがより好ましい。

#### 【0059】

また、以上の画像形成過程に用いる液体組成物としては、増粘が大きく色混じりが大きく抑制されたり、乾燥までの時間が短縮されたりする点でブロックポリマーがミセル状態

を形成している組成物が好ましく用いられる。また顔料等の色材を内包した状態を形成している場合も同様に好ましく用いられる。

#### 【0060】

以上述べた機能性物質、特に色材を内包した状態を形成している組成物とするために、好ましくはブロックポリマーの重量平均分子量は、10,000以上、より好ましくは15,000以上である。場合によっては30,000以上であることが非常に好ましい場合がある。また、増粘が大きく色混じりが大きく抑制されたり、乾燥までの時間が短縮されたりする点で用いるブロックポリマーの重量平均分子量は、同様に好ましくは10,000以上、より好ましくは15,000以上である。場合によっては30,000以上であることが非常に好ましい場合がある。特にブロックコポリマーの疎水セグメントの数平均分子量は5000以上より好ましくは10000以上である。

#### 【0061】

なおpKaとは、酸乖離指数であり、酸解離定数Kaの逆数の対数値を表し、ある酸(HA)の溶液中での解離していない濃度を[H<sub>A</sub>]、解離しているH<sup>+</sup>とその対イオンの濃度をそれぞれ[H<sup>+</sup>]、[A<sup>-</sup>]とすると、酸解離定数Kaは、 $Ka = [H^+][A^-] / [HA]$ で表され、したがって、pKaは、 $pKa = -\log [H^+] - \log ([A^-] / [HA]) = pH - \log ([A^-] / [HA])$ から求められる。なお本発明では、pKaはポリマーをモル数の単位とせず、カルボン酸繰り返し単位一つをモル数の単位とする。

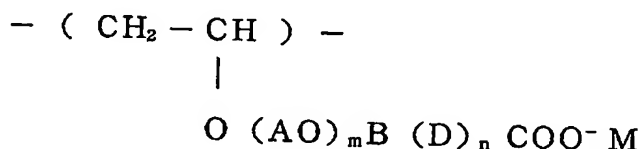
#### 【0062】

上記のようなpKaのユニット異なる組合せの有機酸の塩の構造の例としては、以下の一般式(2)、(3)、(4)、(5)及び(6)で表される繰り返し単位が挙げられる。

#### 【0063】

##### 【化3】

一般式(2)



#### 【0064】

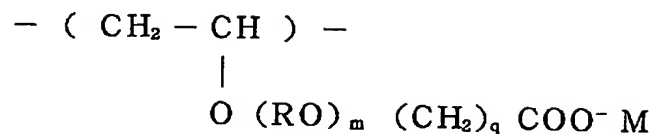
(式中、Aは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていてもよいアルキレン基を表す。mは0から30までの整数を表す。mが複数のときはそれぞれのAは独立して上記の基を示す。Bは単結合または置換されていてもよいアルキレン基を表す。Dは芳香族環構造を表す。nは1から10までの整数を表す。nが複数のときそれぞれのDは独立して上記の基を示す。Mは一価または多価の金属カチオンを表す。)

上記一般式(2)におけるA及びBのアルキレン基が有することのできる置換基としては、アルキル基などを挙げるができる。Dの芳香族環構造としては、フェニレン、ナフチレンなどを挙げることができる。

#### 【0065】

## 【化 4】

一般式 (3)



## 【0066】

(式中、Rは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていてもよいアルキレン基を表す。mは0から30までの整数を表す。mが複数のときはそれぞれのRは独立して上記の基を示す。qは1から30までの整数を表す。Mは一価または多価の金属カチオンを表す。)

なお、上記式(2)及び(3)におけるMの金属カチオンとしては、ナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオンなどを挙げることができる。

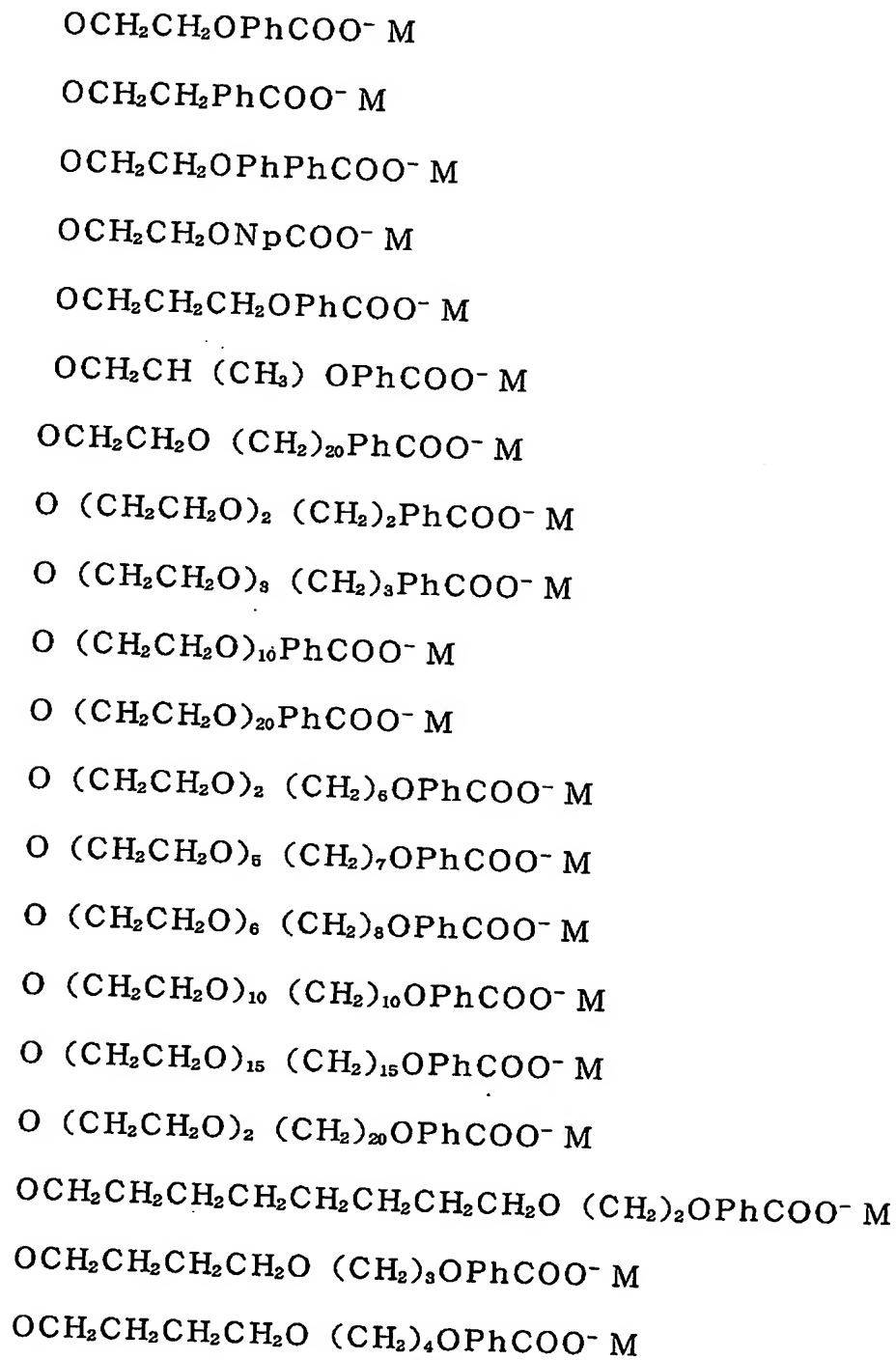
## 【0067】

次に、一般式(2)で表わされる繰返し単位構造の具体例を以下に示す。

なお、一般式(2)で表される繰返し単位構造の $-(CH_2 - CH)-$ に結合している側鎖の $-O(AO)_m B(D)_n COO^- M$ 基のみの構造を以下に示す。

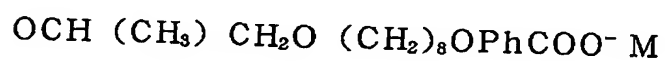
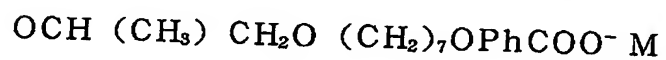
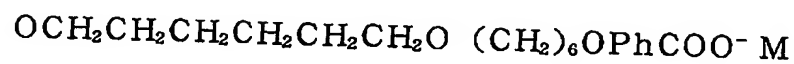
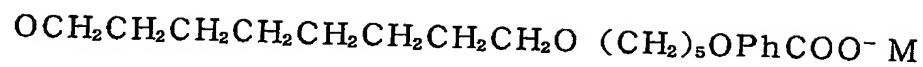
## 【0068】

【化5】



【0069】

## 【化6】



## 【0070】

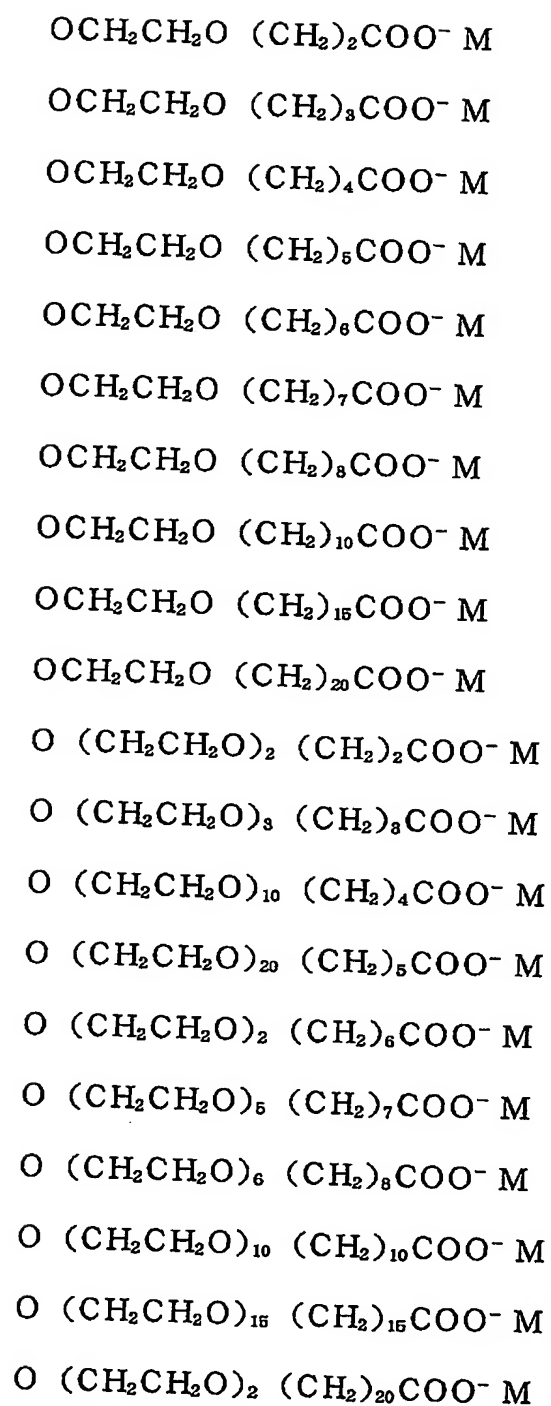
次に、一般式(3)で表わされる繰り返し単位構造の具体例を以下に示す。

なお、一般式(3)で表される繰り返し単位構造の $-(\text{CH}_2-\text{CH})-$ に結合している側鎖の $-\text{O}(\text{RO})_m(\text{CH}_2)_q\text{COO}^- \text{M}$ 基のみの構造を以下に示す。

## 【0071】

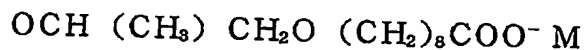
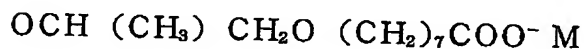
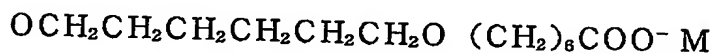
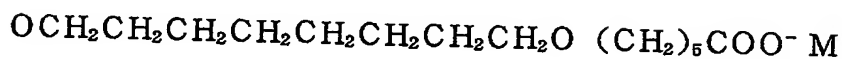
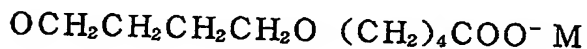
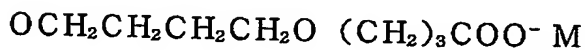
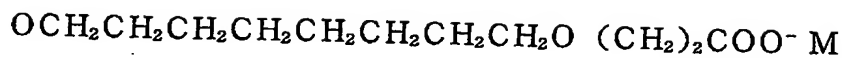


【化 7】



【0 0 7 2】

## 【化8】



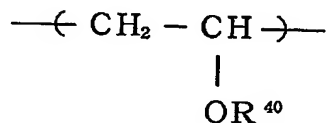
## 【0073】

(Phは、1, 4-フェニレンまたは1, 3-フェニレンを表す。Npは、2, 6-ナフチレンまたは1, 4-ナフチレンまたは1, 5-ナフチレンを表す。)

## 【0074】

## 【化9】

一般式 (4)



## 【0075】

(式中、 $\text{R}^{40}$ は $-\text{X}-(\text{Y})_t-(\text{COOH})_r$ 、 $-\text{X}-(\text{Y})_t-(\text{COO}-\text{M})_r$ を表す。Xは炭素数1から20までの直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、または $-(\text{CH}(\text{R}^5)-\text{CH}(\text{R}^6)-\text{O})_p-(\text{CH}_2)_m-(\text{O})_n$ もしくは $-(\text{CH}_2)_m-(\text{O})_n-(\text{CH}_2)_q$ またはそれらのメチレン基の少なくとも一つが酸素原子またはカルボニル基または芳香族環構造で置換された構造を表す。rは1または2を表す。pは1から20までの整数を表す。mは0から36までの整数を表す。nは1または0を表す。qは0から20の整数を表す。Yは芳香族の少なくとも一つの水素原子がフッ素原子に置換された芳香族環構造を表す。tは0から10までの整数を表す。tが複数の時それぞれのYは異なってもよい。Mは一価または多価のカチオンを表す。 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は水素原子またはアルキル基を表す。 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は同じでも又は異なってもよい。)

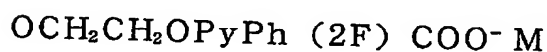
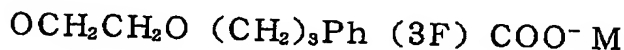
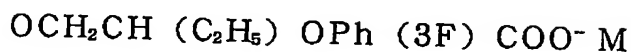
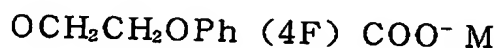
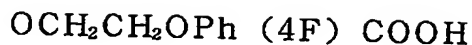
## 【0076】

一般式 (4) で表される繰り返し単位構造の具体例を以下に挙げる。

なお、一般式 (4) で表される繰り返し単位構造の $-(\text{CH}_2 - \text{CH})-$ に結合している側鎖の $-\text{OR}^{40}$ 基のみの構造を以下に示す。

## 【0077】

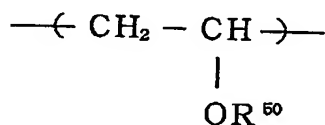
【化10】



【0078】

【化11】

一般式 (5)



【0079】

(式中、 $\text{R}^{50}$ は $\text{—X—(Y)}_t\text{—SO}_3\text{H}$ 、 $\text{—X—(Y)}_t\text{—SO}_3\text{—M}$ を表す。Xは炭素数1から20までの直鎖状、分岐状または環状のアルキレン基、または $\text{—(CH(R}^5\text{)—CH(R}^6\text{)—O)}_p\text{—(CH}_2\text{)}_m\text{—(O)}_n\text{—}$ もしくは $\text{—(CH}_2\text{)}_m\text{—(O)}_n\text{—(CH}_2\text{)}_q\text{—}$ または、それらのメチレン基の少なくとも一つがカルボニル基、酸素原子または芳香族環構造で置換された構造を表す。pは1から20までの整数を表す。mは0から36までの整数を表す。nは1または0を表す。qは0から20の整数を表す。Yは置換されてもよい芳香族環構造を表す。tは0から10までの整数を表す。tが複数の時それぞれのYは異なってもよい。Mは一価または多価のカチオンを表す。 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は水素原子またはアルキル基を表す。 $\text{R}^5$ 、 $\text{R}^6$ は同じでも又は異なってもよい。)

【0080】

一般式 (5) で表される繰り返し単位構造の具体例を以下に挙げる。

なお、一般式 (5) で表される繰り返し単位構造の $\text{—(CH}_2\text{—CH)—}$ に結合している側鎖の $\text{—OR}^{50}$ 基のみの構造を以下に示す。

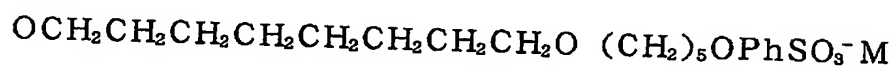
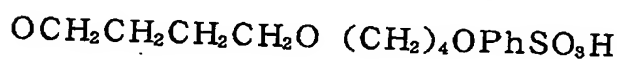
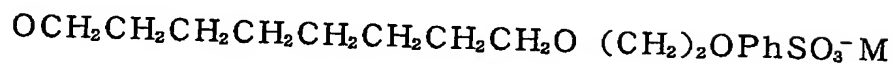
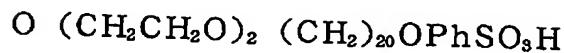
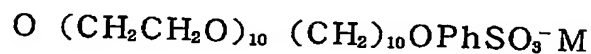
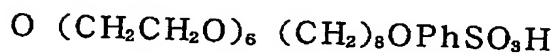
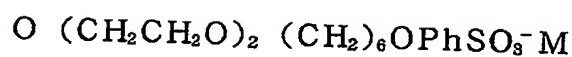
【0081】

【化 1 2】

$\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OPhSO}_3\text{H}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OPhSO}_3^-\text{M}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PhSO}_3\text{H}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PhSO}_3^-\text{M}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OPhPhSO}_3^-\text{M}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{ONpSO}_3^-\text{M}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPhSO}_3\text{H}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Ph}(\text{CH}_3)\text{SO}_3^-\text{M}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{PhSO}_3^-\text{M}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OPhSO}_3^-\text{M}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OPhSO}_3^-\text{M}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{OPhSO}_3\text{H}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{C}_3\text{H}_7)\text{OPhSO}_3^-\text{M}$   
 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PhSO}_3\text{H}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PhSO}_3\text{H}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{PyPhSO}_3^-\text{M}$   
 $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OPyPhSO}_3^-\text{M}$   
 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2(\text{CH}_2)_2\text{PhSO}_3\text{H}$   
 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3(\text{CH}_2)_2\text{PhSO}_3^-\text{M}$   
 $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{PhSO}_3\text{H}$

【0 0 8 2】

【化13】



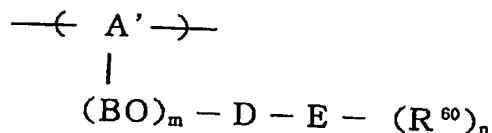
【0083】

(Phは、1, 4-フェニレンまたは1, 3-フェニレンを表す。Pyは2, 5-ピリミジル、Pyrは2, 5-ピリジルを表す。Npは、2, 6-ナフチルまたは1, 4-ナフチルまたは1, 5-ナフチルを表す。)

【0084】

【化14】

一般式 (6)



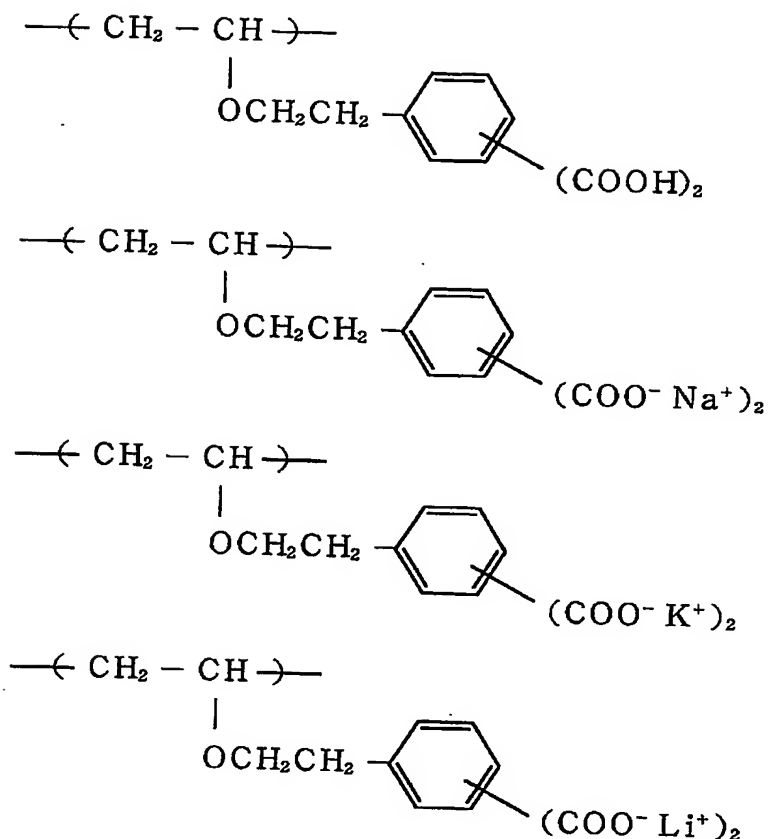
【0085】

(式中、A'は置換されていてもよいポリアルケニルエーテル基を表す。Bは炭素原子数1から15までの直鎖状または分岐状の置換されていてもよいアルキレン基を表す。また、mは0から30までの整数を表す。mが複数の場合、それぞれのBは異なってもよい。Dは単結合または炭素原子数1から10までの直鎖状または分岐状の置換されていてもよいアルキレン基を表す。Eは置換されていてもよい芳香族環、または置換されていてもよい縮環、または置換されていてもよい芳香族環が単結合で3つまで結合した構造のいずれかを表す。R<sup>60</sup>は-COOH、-COO<sup>-</sup>Mを表す。Mは1価または多価の金属カチオンを表す。また、nは2以上の整数を表わし、式中のR<sup>60</sup>基はEの芳香族環に置換されていることを表す。また、該芳香族環においてR<sup>60</sup>に置換されていない水素原子は置換されていてもよい。)

一般式(6)で表される繰り返し単位構造の具体例としては、以下のものが例として挙げられる。

【0086】

## 【化15】



## 【0087】

以上具体的に挙げた、一般式(2)と(3)の構造の有機酸は、それぞれ脂肪族のカルボン酸と芳香族のカルボン酸である。それぞれは典型値として、pKaがそれぞれ4.9と4.2、であり、0.7程度の差があり、本発明にかかるそれぞれの液体組成物中に使用される、それぞれのブロックポリマーまたはグラフトポリマーの親水基として好適である。

## 【0088】

また、一般式(4)で表される構造の有機酸は、ハロゲン置換の芳香族カルボン酸である。フッ素の2置換、3置換体で典型値としてのpKaが2から3、4置換体で1から2である。一般式(1)や(2)と比べ、大きくて3程度、小さくても概ね1以上の差があり本発明にかかる液体組成物中に使用される、それぞれのブロックポリマーまたはグラフトポリマーの親水基として好適である。

## 【0089】

また、一般式(5)で表される構造の有機酸はスルホン酸であり、pKaは通常0以下である。一般式(1)や(2)と比べ、概ね4以上の差があり本発明にかかる液体組成物中に使用される、それぞれのブロックポリマーまたはグラフトポリマーの親水基として好適である。また、一般式(3)と比べても、pKaの差が1から3以上あり、有り本発明にかかる液体組成物中に使用される、それぞれのブロックポリマーまたはグラフトポリマーの親水基として好適である。

## 【0090】

また、一般式(6)で表される構造の有機酸はポリカルボン酸であり、pKaは通常4

程度である。一般式(3)や(4)と比べ、概ね1~3以上の差が有り本発明にかかる液体組成物中に使用される、それぞれのブロックポリマーまたはグラフトポリマーの親水性として好適である。また一般式(1)や(2)と比べても、0.3から0.7程度の差があり、それらとの組み合わせにおいても好適に用いられる。

#### 【0091】

本発明における好ましい実施形態として、2種の $pK_a$ の異なる両親媒性ブロックポリマーをそれぞれ用いた液体組成物をそれぞれ $pH$ の異なる状態で使用し、接液時に一方の $pH$ が変化し増粘することにより色混じりを改善したり、定着時間、乾燥時間を短縮するものであるが、 $pK_a$ の差以外にも両親媒性ポリマーの構造面で好ましい形がある。 $pK_a$ の大きい方の両親媒性ブロックポリマーにおける有機酸または有機酸の塩のブロックセグメントの重合度については50以下であることが好ましく、場合によっては30以下が好ましい。このとき色材内包状態を形成することがより効果的な画像形成を行える点で好ましく、そのために有機酸または有機酸の塩のブロックセグメント以外の繰り返しユニットの重合度としては50以上が好ましくより好ましくは100以上である。

#### 【0092】

また、本発明の液体組成物には上記以外の、例えば酸化防止剤、粘度調整剤、紫外線吸収剤、界面活性剤、防かび剤等の各種調整剤や添加物を含有させることも可能である。

一方、本発明の液体組成物の増粘作用は、本発明の構成因子である両親媒性ブロックポリマーまたはグラフトポリマーによるものであり、そのみで十分効果的である。その他の増粘作用を持つ添加剤を改めて加える必要はないが、もちろん本発明は補助な意味で該添加剤を加えることを排除するものではない。

#### 【0093】

次に、本発明にかかる液体組成物としてのインク(機能性物質として色材を使用)を利用するインクジェット装置について説明する。インクジェット装置としては、圧電素子を用いたピエゾインクジェット方式や、インクに熱エネルギーを作用させて膜沸騰を生じせしめてインクを吐出させることで記録を行うバブルジェット(登録商標)方式等、様々なインクジェット記録装置に適用できる。

#### 【0094】

以下、このインクジェット記録装置について図1を参照して概略を説明する。但し、図1はあくまでも構成の一例であり、本発明を限定するものではない。

図1は、インクジェット記録装置の構成を示すブロック図である。

#### 【0095】

図1は、ヘッドを移動させて被記録媒体に記録をする場合を示した。図1において、製造装置の全体動作を制御するCPU50には、ヘッド70をXY方向に駆動するためのX方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58がXモータ駆動回路52およびYモータ駆動回路54を介して接続されている。CPUの指示に従い、Xモータ駆動回路52およびYモータ駆動回路54を経て、このX方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58が駆動され、ヘッド70の被記録媒体に対する位置が決定される。

#### 【0096】

図1に示されるように、ヘッド70には、X方向駆動モータ56およびY方向駆動モータ58に加え、ヘッド駆動回路60が接続されており、CPU50がヘッド駆動回路60を制御し、ヘッド70の駆動、即ちインクジェット用インクの吐出等を行う。さらに、CPU50には、ヘッドの位置を検出するためのXエンコーダ62およびYエンコーダ64が接続されており、ヘッド70の位置情報が入力される。また、プログラムメモリ66内に制御プログラムも入力される。CPU50は、この制御プログラムとXエンコーダ62およびYエンコーダ64の位置情報に基づいて、ヘッド70を移動させ、被記録媒体上の所望の位置にヘッドを配置してインクジェット用インクを吐出する。このようにして被記録媒体上に所望の描画を行うことができる。また、複数のインクジェット用インクを装填可能な画像記録装置の場合、各インクジェット用インクに対して上記のような操作を所定回数行うことにより、被記録媒体上に所望の描画を行うことができる。

## 【0097】

また、インクジェット用インクを吐出した後、必要に応じて、ヘッド70を、ヘッドに付着した余剰のインクを除去するための除去手段（図示せず）の配置された位置に移動し、ヘッド70をワイピング等して清浄化することも可能である。清浄化の具体的方法は、従来の方法をそのまま使用することができる。

## 【0098】

描画が終了したら、図示しない被記録媒体の搬送機構により、描画済みの被記録媒体を新たな被記録媒体に置き換える。

なお、本発明は、その主旨を逸脱しない範囲で、上記実施形態を修正または変形することが可能である。例えば、上記説明ではヘッド70をXY軸方向に移動させる例を示したが、ヘッド70は、X軸方向（またはY軸方向）のみに移動するようにし、被記録媒体をY軸方向（またはX軸方向）に移動させ、これらを連動させながら描画を行うのもよい。

## 【0099】

本発明は、インクジェット用インクの吐出を行わせるために利用されるエネルギーとして熱エネルギーを発生する手段（例えば電気熱変換体やレーザー光等）を備え、上記熱エネルギーによりインクジェット用インクを吐出させるヘッドが優れた効果をもたらす。かかる方式によれば描画の高精細化が達成できる。本発明のインクを使用することにより、更に優れた描画を行うことができる。

## 【0100】

上記の熱エネルギーを発生する手段を備えた装置の代表的な構成や原理については、例えば、米国特許第4723129号明細書、同第4740796号明細書に開示されている基本的な原理を用いて行うものが好ましい。この方式は所謂オンデマンド型、コンティニュアス型のいずれにも適用可能であるが、特に、オンデマンド型の場合には、液体が保持され、流路に対応して配置されている電気熱変換体に、吐出情報に対応して核沸騰を越える急速な温度上昇を与える少なくとも1つの駆動信号を印加することによって、電気熱変換体に熱エネルギーを発生せしめ、ヘッドの熱作用面に膜沸騰を生じさせて、結果的にこの駆動信号に一对一に対応した液体内の気泡を形成できるので有効である。この気泡の成長および収縮により吐出用開口を介して液体を吐出させて、少なくとも1つの滴を形成する。この駆動信号をパルス形状とすると、即時適切に気泡の成長収縮が行われるので、特に応答性に優れた液体の吐出が達成でき、より好ましい。このパルス形状の駆動信号としては、米国特許第4463359号明細書、同第4345262号明細書に記載されているようなものが適している。なお、上記熱作用面の温度上昇率に関する発明の米国特許第4313124号明細書に記載されている条件を採用すると、さらに優れた吐出を行うことができる。

## 【0101】

ヘッドの構成としては、上述の各明細書に開示されているような吐出口、液路、電気熱変換体の組合せ構成（直線状液流路または直角液流路）の他に熱作用部が屈曲する領域に配置されている構成を開示する米国特許第4558333号明細書、米国特許第4459600号明細書を用いた構成も本発明に含まれるものである。加えて、複数の電気熱変換体に対して、共通するスリットを電気熱変換体の吐出部とする構成を開示する特開昭59-123670号公報や熱エネルギーの圧力波を吸収する開孔を吐出部に対応させる構成を開示する特開昭59-138461号公報に基いた構成としても本発明の効果は有効である。すなわち、ヘッドの形態がどのようなものであっても、本発明によればインクジェット用インクの吐出を確実に効率よく行うことができる。

## 【0102】

さらに、本発明の画像形成装置で被記録媒体の最大幅に対応した長さを有するフルラインタイプのヘッドに対しても本発明は有効に適用できる。そのようなヘッドとしては、複数のヘッドの組合せによってその長さを満たす構成や、一体的に形成された1個のヘッドとしての構成のいずれでもよい。



## 【0103】

加えて、シリアルタイプのもので、装置本体に固定されたヘッド、または、装置本体に装着されることで装置本体との電気的な接続や装置本体からのインクの供給が可能になる交換自在のチップタイプのヘッドを用いた場合にも本発明は有効である。

## 【0104】

さらに、本発明の装置は、液滴除去手段を更に有していてもよい。このような手段を付与した場合、更に優れた吐出効果を実現できる。

また、本発明の装置の構成として、予備的な補助手段等を付加することは本発明の効果を一層安定化できるので好ましい。これらを具体的に挙げれば、ヘッドに対してのキャッピング手段、加圧または吸引手段、電気熱変換体またはこれとは別の加熱素子、または、これらの組合せを用いて加熱を行う予備加熱手段、インクの吐出とは別の、吐出を行なうための予備吐出手段などを挙げることができる。

## 【0105】

本発明に対して最も有効なものは、上述した膜沸騰方式を実行するものである。

本発明の装置では、インクジェット用インクの吐出ヘッドの各吐出口から吐出されるインクの量が、0.1ピコリットルから100ピコリットルの範囲であることが好ましい。

## 【0106】

また、本発明の液体組成物としてのインクは、中間転写体にインクを印字した後、紙等の記録媒体に転写する記録方式等を用いた間接記録装置にも用いることができる。また、直接記録方式による中間転写体を利用した装置にも適用することができる。

## 【実施例】

## 【0107】

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

＜合成例及び用いたブロックポリマー＞

(1) イソブチルビニルエーテル (IBVE: Aブロック成分) と 4-(2-ビニルオキシエトキシ)安息香酸ナトリウム (Bブロック成分) からなる ABブロックポリマー、本ポリマーの酸の  $pK_a$  は 4.27。

## 【0108】

三方活栓を取り付けたガラス容器内を窒素置換した後、窒素ガス雰囲気下 250℃ に加熱し吸着水を除去した。系を室温に戻した後、イソブチルビニルエーテル (IBVE) 20 mmol (ミリモル)、酢酸エチル 16 mmol、1-イソブトキシエチルアセテート 0.1 mmol、及びトルエン 11 ml を加え、反応系を冷却した。系内温度が 0℃ に達したところでエチルアルミニウムセスキクロリド (ジエチルアルミニウムクロリドとエチルアルミニウムジクロリドとの等モル混合物) を 0.2 mmol 加え重合を開始した。分子量を時分割に分子ふるいカラムクロマトグラフィー (GPC) を用いてモニタリングし、A成分の重合の完了を確認した。

## 【0109】

次いで 10 mmol の Bブロック成分のトルエン溶液を添加して、重合を続行した。16 時間後、重合反応を停止した。重合反応の停止は、系内に 0.3 質量% のアンモニア/メタノール水溶液を加えて行った。反応混合物溶液をジクロロメタンにて希釈し、0.6 M 塩酸で 3 回、次いで蒸留水で 3 回洗浄した。得られた有機相をエバポレーターで濃縮・乾固したものを真空乾燥させたものを、セルロースの半透膜を用いてメタノール溶媒中透析を繰り返し行い、モノマー性化合物を除去し、ジブロックポリマーを得た。

## 【0110】

本ポリマーの重合比は  $A/B = 200/30$ 、数平均分子は、35000、重量平均分子量は 43200 であった。化合物の同定は、NMR および GPC を用いて行った。ブロックポリマー 26 重量部を pH 13 の水酸化ナトリウム水溶液 200 質量部とともに 0℃ で 3 日間攪拌し、カルボン酸ナトリウム塩ポリマー溶液とした。透析を行い過剰の水酸化ナトリウムを除去し、乾燥し、溶媒を留去してカルボン酸ナトリウム塩型 ABブロックポリ

マーを単離した。

【0111】

(2) イソブチルビニルエーテル (IBVE: Aブロック成分) と 6-(2-ビニルオキシエトキシ) ヘキササノイックアシッドのナトリウム塩 (Bブロック成分) からなる A/B ブロックポリマーを上記の (1) と同様に合成した。重合比 A/B=200/28、数平均分子量 36000、重量平均分子量 45000 (いずれも加水分解前)、本ポリマーの酸の pKa は 4.92。

【0112】

(3) イソブチルビニルエーテルと 2-ビニルオキシ-1-ビフェニルオキシエチル (Aブロック成分) と、5-(2-ビニルオキシエトキシ) ベンゼン-1,3-ジカルボン酸ナトリウム (Bブロック成分) からなるジブロックポリマーを上記の (1) と同様に合成した。重合比 A/B=100/15、数平均分子量 15000、重量平均分子量 18200 (いずれも加水分解前)、本ポリマーの酸の pKa は 4.19。

【0113】

(4) イソブチルビニルエーテルと 2-ビニルオキシ-1-ビフェニルオキシエチル (以上2種のモノマー成分を共重合した成分が Aブロック成分) と、4-(2-ビニルオキシエトキシ)-2,3,5,6-テトラフルオロ安息香酸ナトリウム (Bブロック成分) からなるジブロックポリマーを上記 (1) と同様に合成した。重合比 A/B=100/12、数平均分子量 15300、重量平均分子量 19500 (いずれも加水分解前)、本ポリマーの酸の pKa は 2.11。

【0114】

(5) イソブチルビニルエーテルと 2-ビニルオキシ-1-ビフェニルオキシエチル (Aブロック成分) と、4-(2-ビニルオキシエトキシ)-ベンゼンスルホン酸ナトリウム (Bブロック成分) からなるジブロックポリマーを上記 (1) と同様に合成した。重合比 A/B=100/15、数平均分子量 14800、重量平均分子量 18500 (いずれも加水分解前)、本ポリマーの酸の pKa は -0.81 であった。

【0115】

(6) イソブチルビニルエーテルと 2-ビニルオキシ-1-ビフェニルオキシエチル (Aブロック成分) と、2-メトキシエチルビニルエーテル (Bブロック成分) と、4-(2-ビニルオキシエトキシ) 安息香酸ナトリウム (Cブロック成分) からなるトリブロックポリマーを上記 (1) と同様に合成した。重合比 A/B/C=100/116/9、数平均分子量 25300、重量平均分子量 30800 (いずれも加水分解前)、本ポリマーの酸の pKa は 4.34。

【0116】

(7) 合成例のブロックコポリマー (1) の A 成分の IBVE の代わりに、2-エトキシエチルビニルエーテルを用いて、同様にブロックコポリマー (7) を合成した。本ポリマーの酸の pKa は 4.94。本ポリマーの Tg を DSC (パーキンエルマー社製、DSC7) で測定したところ、-21℃であった。

【0117】

実施例 1

マゼンダ顔料 (C. I. Pigment Red 122) 3 質量部、(1) のブロックコポリマー 5 質量部、およびジエチレングリコール 15 質量部をイオン交換水 178 質量部に加え、さらに pH を 6.7 に調製し、超音波ホモジナイザーを用いて分散した。1 μm のフィルターを通して加圧濾過し、顔料分散水性インクを調製した。顔料の分散性は良好であった。

【0118】

黒色顔料 (商品名 モーグル L、キャボット社製) 3 質量部、(2) のブロックコポリマー 5 質量部、およびジエチレングリコール 15 質量部をイオン交換水 178 質量部に加え、さらに pH を 12.1 に調製し、超音波ホモジナイザーを用いて分散した。1 μm のフィルターを通して加圧濾過し、顔料分散水性インクを調製した。顔料の分散性は良好であ

った。

#### 【0119】

以上2種のインクを用いて、インクジェット記録を行った。インクジェットプリンタ（商品名BJF800、キヤノン（株）製、バブルジェット（登録商標））のインクタンクに2種のインク組成物を充填し、1mm間隔で黒とマゼンダの交互に接する1mm幅の縞状のパターンを普通紙に（キヤノン社製 TKCLA4）に記録したところ、黒とマゼンダ境界線のにじみはほとんど無かった。顕微鏡で観察したところにじみの平均の幅は0.11mmであった。

#### 【0120】

##### 比較例1

前記実施例1の黒色インクと、BJF800備え付けのマゼンタインクを用いて実施例1と同様の印字試験を行なったところ、黒とマゼンダの境界部に目視ではっきりとにじみが見られた。顕微鏡で観察したところにじみの平均の幅は0.24mmであった。

#### 【0121】

##### 実施例2

実施例1で用いたブロックコポリマー（2）26質量部と、脂溶性染料オイルブルーN（商品名、アルドリッチ社製）10質量部をジメチルフォルムアミド70質量部に共溶解し、蒸留水400質量部を用いて水相へ変換し、pHを11.9に調製し、インクを得た。同様にブロックコポリマー（6）と黄色の脂溶性染料（オリエント化学社製、VALIFASTYELLOW3108）を用いて同様に、pHが7.2のインクを調製した。1mm間隔で交互のパターンを普通紙に記録したところ、境界線のにじみはほとんど無かった。顕微鏡で観察したところにじみの平均の幅は0.11mmであった。

#### 【0122】

また印字直後に蒸留水10mlで約50cm<sup>2</sup>の面積にわたって濡らしたが色の滲みはまったく発生しなかった。

ブロックコポリマー（7）のA成分である2-エトキシエチルビニルエーテル重合体は20℃以下で疎水性から親水性に変化する。つまり20℃以上のとき両親媒性となり、ミセルを形成するが、20℃以下になったときミセルが崩壊する。このインク組成物を0℃に冷却しミセルを崩壊させたところ、色材が溶出しインク上部に浮上、水相は完全に脱色した。このことから色材はブロックコポリマーミセル中に完全に内包されていたことがわかった。このインク組成物と前記消色した水相のλ<sub>max</sub>における強度比による濃度比は、後者が前者の0.5%以下であった。99%以上の色材が内包されていたことがわかった。

#### 【0123】

##### 実施例3

ブロックコポリマー（6）26質量部と、脂溶性染料オイルブルーN（商品名、アルドリッチ社製）10質量部をジメチルフォルムアミド70質量部に共溶解し、蒸留水400質量部を用いて水相へ変換し、pHを10.1に調製し、インクを得た。同様にブロックコポリマー（7）と黄色の脂溶性染料（オリエント化学社製、VALIFASTYELLOW3108）を用いて同様に、pHが7.2のインクを調製した。実施例1と同様に1mm間隔で交互のパターンを普通紙に記録したところ、境界線のにじみはほとんど無かった。顕微鏡で観察したところにじみの平均の幅は0.10mmであった。

#### 【0124】

また印字直後に蒸留水10mlで約50cm<sup>2</sup>の面積にわたって濡らしたが色の滲みはまったく発生しなく、インクの定着性は極めてよかった。

ブロックコポリマー（7）のA成分である2-エトキシエチルビニルエーテル重合体は20℃以下で疎水性から親水性に変化し、そうなったときミセルが崩壊する。このインク組成物を0℃に冷却しミセルを崩壊させたところ、色材が溶出しインク上部に浮上、水相は完全に脱色した。このことから色材はブロックコポリマーミセル中に完全に内包されていたことがわかった。このインク組成物と前記消色した水相のλ<sub>max</sub>における強度比に

よる濃度比は、後者が前者の 0.5% で 99% 以上の色材が内包されていたことわかった。

#### 【0125】

##### 実施例 4

ブロックポリマー (3) 15 質量部と、黒色顔料 (商品名モーグル L、キャボット社製) 7 質量部をジメチルフォルムアミド 150 質量部に混合し、蒸留水 500 質量部を用いて水相へ変換し、KOH 水溶液で pH を 10.4 に調整しインク組成物を得た。

#### 【0126】

ブロックポリマー (4) 15 質量部と、シアン顔料 (C. I. ピグメント ブルー 15:3) 7 質量部を、THF 250 質量部とエチレングリコール 80 質量部に共溶解し、蒸留水 500 質量部を用いて水相へ変換し、THF を減圧留去し、pH を 6.3 に調整したインク組成物を得た。

#### 【0127】

実施例 1 と同様に 1 mm 間隔で交互のパターンを普通紙に記録したところ、境界線のにじみはほとんど無かった。顕微鏡で観察したところにじみの平均の幅は 0.06 mm であった。

#### 【0128】

また印字直後に蒸留水 10 ml で約 50 cm<sup>2</sup> の面積にわたって濡らしたが色の滲みはまったく発生しなかった。

上記液体組成物をそれぞれを TEM (FEI 社製、クライオトランスファー) で水溶液を凍結し電子顕微鏡観察したところ、球状のミセル粒子のみが観察され、色材はブロックポリマー中に完全に内包されていたことがわかった。

#### 【0129】

##### 実施例 5

ブロックポリマー (3) 15 質量部と、先の実施例 3 で使用した黄色の脂溶性染料 7 質量部をジメチルフォルムアミド 150 質量部に混合し、蒸留水 500 質量部を用いて水相へ変換し、KOH 水溶液で pH を 10.4 に調整しインク組成物を得た。

#### 【0130】

ブロックポリマー (5) 15 質量部と、シアン顔料 (C. I. ピグメント ブルー 15:3) 7 質量部を THF 250 質量部とエチレングリコール 80 質量部に共溶解し、蒸留水 500 質量部を用いて水相へ変換し、THF を減圧留去し、pH を 2.0 に調整したインク組成物を得た。

#### 【0131】

実施例 1 と同様に 1 mm 間隔で交互のパターンを普通紙に記録したところ、ブルーとイエローの境界線のにじみはほとんど無かった。顕微鏡で観察したところにじみの平均の幅は 0.05 mm であった。

#### 【0132】

また印字直後に蒸留水 10 ml で約 50 cm<sup>2</sup> の面積にわたって濡らしたが色の滲みはまったく発生しなかった。

上記液体組成物をそれぞれを TEM (FEI 社製、クライオトランスファー) で水溶液を凍結し電子顕微鏡観察したところ、球状のミセル粒子のみが観察され、色材はブロックポリマー中に完全に内包されていたことがわかった。

#### 【0133】

また、2 種のインクを 0.3 ml ずつバイアル中で混合したところ、明らかに増粘した。前者のインクが 4.8 cps、後者が 4.5 cps であったものが混合後は 28.7 cps であった (レオロジカ社製、DAR100 により粘度を測定)。

#### 【0134】

##### 比較例 2

青色水溶性染料であるアズレンスルホン酸ナトリウム 1.5 質量部と、エチレングリコール 10 質量部と、ジエチレングリコール 10 質量部と、蒸留水 78.5 質量部から染料

インク組成物を得、pHを5.1に調整した。

【0135】

ブロックポリマー(6)26質量部と、黄色の脂溶性染料(オリエント化学社製、VALIFASTYELLOW3108)10質量部をジメチルフォルムアミドに共溶解し、蒸留水400質量部を用いて水相へ変換し、pHを10.1に調製し、インクを得た。

【0136】

実施例1と同様に1mm間隔で交互のパターンを普通紙に記録したところ、境界線のにじみは目視で見られ、顕微鏡で観察したところにじみの平均の幅は0.20mmであった。

また印字直後に蒸留水10mlで約50cm<sup>2</sup>の面積にわたって濡らしたところ色の滲みと交じりが同時に激しく発生し、記録パターンが大きく変化した。

【0137】

比較例3

マゼンダ顔料(C. I. Pigment Red 122)3質量部、スチレンアクリル酸ナトリウムブロックポリマー(1:1共重合体 数平均分子量6,300、重量平均分子量9,200)5質量部、およびジエチレングリコール15質量部をイオン交換水178質量部に加え、さらにpHを9.7に調製し、超音波ホモジナイザーを用いて分散した。1μmのフィルターを通して加圧濾過し、顔料分散水性インクを調製した。顔料の分散性は良好であった。

【0138】

黒色顔料(商品名モーグルL、キャボット社製)を3質量部、スチレンスルホン酸ナトリウムとスチレンのランダム共重合体(1:2共重合体、数平均分子量4,500、重量平均分子量7,900)5質量部、およびジエチレングリコール15質量部をイオン交換水178質量部に加え、さらにpHを6.1に調製し、超音波ホモジナイザーを用いて分散した。1μmのフィルターを通して加圧濾過し、顔料分散水性インクを調製した。顔料の分散性は良好であった。

【0139】

実施例1と同様に1mm間隔で交互のパターンを普通紙に記録したところ、境界線のにじみは目視で見られ、顕微鏡で観察したところにじみの平均の幅は0.17mmであった。

また印字直後に蒸留水10mlで約50cm<sup>2</sup>の面積にわたって濡らしたところ色の滲みと交じりが同時に発生し、記録パターンが大きく変化した。

【0140】

実施例6

スチレンアクリル酸ナトリウムブロックポリマー(1:1共重合体 数平均分子量6,300、重量平均分子量9,200)7質量部と、黒色顔料(商品名モーグルL、キャボット社製)7質量部と、エチレングリコール40質量部と、蒸留水200質量部を、超音波ホモジナイザーを用いて分散した。1μmのフィルターを通して加圧濾過し、pHを9.3に調整し顔料分散水性インクを得た。

【0141】

青色水溶性染料であるアズレンスルホン酸ナトリウム1.5質量部と、エチレングリコール10質量部と、ジエチレングリコール10質量部と、ブロックポリマー(1)3質量部と、蒸留水77.5質量部から染料インク組成物を得、pHを7.3に調整した

実施例1と同様に1mm間隔で交互のパターンを普通紙に記録したところ、境界線のにじみは顕微鏡で観察したところにじみの平均の幅は0.12mmであった。

【0142】

また印字直後に蒸留水10mlで約50cm<sup>2</sup>の面積にわたって濡らしたところ色の滲みと交じりがわずかに発生したのみであった。

上記顔料分散インク組成物をTEM(FEI社製、クライオトランスファー)で水溶液を凍結し電子顕微鏡観察したところ、顔料の剥き出しの粒子が全体の6割あった。

## 【0143】

## 実施例 7

ブロックポリマー (3) 15 質量部と、黒色顔料 (商品名モーグル L、キャボット社製) 7 質量部をジメチルフォルムアミド 150 質量部に混合し、蒸留水 500 質量部を用いて水相へ変換し、KOH 水溶液で pH を 10.4 に調整しインク組成物を得た。

## 【0144】

青色水溶性染料であるアズレンスルホン酸ナトリウム 1.5 質量部と、エチレングリコール 10 質量部と、ジエチレングリコール 10 質量部と、ブロックポリマー (4) 3 質量部と、蒸留水 77.5 質量部から染料インク組成物を得、pH を 6.8 に調整した。

## 【0145】

実施例 1 と同様に 1 mm 間隔で交互のパターンを普通紙に記録したところ、境界線のにじみは顕微鏡で観察したところのにじみの平均の幅は 0.11 mm であった。

また印字直後に蒸留水 10 ml で約 50 cm<sup>2</sup> の面積にわたって濡らしたところ色の滲みと交じりは観察されなかった。

## 【0146】

上記顔料分散インク組成物を TEM (FEI 社製、クライオトランスファー) で水溶液を凍結し電子顕微鏡観察したところ、球状粒子のみが観察され、色材はブロックポリマー中に完全に内包されていたことがわかった。

## 【0147】

## 実施例 8

ブロックポリマー (3) 15 質量部と、シアン顔料 (C. I. ピグメント ブルー 15:3) 7 質量部をジメチルフォルムアミド 150 質量部に混合し、蒸留水 500 質量部を用いて水相へ変換し、KOH 水溶液で pH を 10.4 に調整しインク組成物を得た。

## 【0148】

ブロックポリマー (5) 15 質量部と、黄色顔料 (C. I. ピグメント イエロー 128) 11 質量部を THF 250 質量部とエチレングリコール 80 重量部に共溶解し、蒸留水 500 質量部を用いて水相へ変換し、THF を減圧留去し、pH を 3.7 に調整したインク組成物を得た。

## 【0149】

実施例 1 と同様に 1 mm 間隔で交互のパターンを普通紙に記録したところ、ブルーとイエローの境界線のにじみはほとんど無かった。顕微鏡で観察したところのにじみの平均の幅は 0.08 mm であった。

## 【0150】

また印字直後に蒸留水 10 ml で約 50 cm<sup>2</sup> の面積にわたって濡らしたが色の滲みはまったく発生しなかった。

上記液体組成物をそれぞれを TEM (FEI 社製、クライオトランスファー) で水溶液を凍結し電子顕微鏡観察したところ、球状のミセル粒子のみが観察され、色材はブロックポリマー中に完全に内包されていたことがわかった。

## 【0151】

## 実施例 9

ブロックポリマー (3) 15 質量部と、シアン顔料 (C. I. ピグメント ブルー 15:3) 7 質量部をジメチルフォルムアミド 150 質量部に混合し、蒸留水 500 質量部を用いて水相へ変換し、KOH 水溶液で pH を 10.4 に調整しインク組成物を得た。

## 【0152】

ブロックポリマー (5) を 15 質量部と黄色顔料 (C. I. ピグメント イエロー 74) 11 質量部を THF 250 質量部とエチレングリコール 80 重量部に共溶解し、蒸留水 500 質量部を用いて水相へ変換し、THF を減圧留去し、pH を 3.7 に調整したインク組成物を得た。

## 【0153】

実施例 1 と同様に 1 mm 間隔で交互のパターンを普通紙に記録したところ、ブルーとイ

イエローの境界線のにじみはほとんど無かった。顕微鏡で観察したところにじみの平均の幅は0.08mmであった。

また印字直後に蒸留水10mlで約50cm<sup>2</sup>の面積にわたって濡らしたが色の滲みはまったく発生しなかった。

#### 【0154】

##### 実施例10

ブロックポリマー(3)15質量部と、黒色顔料(商品名モーグルL、キャボット社製)7質量部をジメチルフォルムアミド150質量部に混合し、先の実施例4と同様に蒸留水500質量部を用いて水相へ変換し、KOH水溶液でpHを10.4に調整しインク組成物を得た。

#### 【0155】

ブロックポリマー(5)15質量部と、マゼンタ顔料(C. I. ピグメント レッド122)10質量部をTHF250質量部とエチレングリコール80重量部に共溶解し、蒸留水500質量部を用いて水相へ変換し、THFを減圧留去し、pHを3.7に調整したインク組成物を得た。

#### 【0156】

実施例1と同様に1mm間隔で交互のパターンを普通紙に記録したところ、黒と赤の境界線のにじみはほとんど無かった。顕微鏡で観察したところにじみの平均の幅は0.09mmであった。

#### 【0157】

また印字直後に蒸留水10mlで約50cm<sup>2</sup>の面積にわたって濡らしたが色の滲みはまったく発生しなかった。

上記液体組成物をそれぞれをTEM(FEI社製、クライオトランスファー)で水溶液を凍結し電子顕微鏡観察したところ、球状のミセル粒子のみが観察され、色材はブロックポリマー中に完全に内包されていたことがわかった。

#### 【0158】

また、ブロックポリマー(5)で分散する顔料をC. I. ピグメント イエロー128に変えて、同様のテストを行ったところ、黒とイエローの境界線のにじみはほとんど無かった。顕微鏡で観察したところにじみの平均の幅は0.09mmであった。

#### 【0159】

また、以上実施例8から10に見られるように黒色、シアン等の濃色系のインクにカルボン酸を有するポリマーを用い、マゼンダ、イエロー等の比較的淡色系のインクにスルホン酸を有するポリマーを用いる組み合わせは本発明の好ましい例といえる。

#### 【0160】

また、上記C. I. ピグメント イエロー128を分散したブロックポリマー(5)のナトリウム塩体をリチウム塩体のポリマーに変えて上記試験を同様に行ったところ、黒と黄の境界線のにじみはほとんど無かった。顕微鏡で観察したところにじみの平均の幅は0.08mmであった。

#### 【産業上の利用可能性】

#### 【0161】

本発明は、色材などの機能性物質を含む液体組成物を用いて機能性物質の定着部からなる画像を記録媒体に形成する際に、機能性物質の定着部間でのにじみの発生を抑え、定着性の良好な液体組成物のセットからなるので、色材などの機能性物質の記録媒体上での混合を抑制することが可能となり、記録部に色材などの良好な定着性が得られ、より良好なパターンを形成することができ、インクジェット記録方法などのデジタル印刷技術分野に利用することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0162】

【図1】インクジェット記録装置の構成を示すブロック図である。

#### 【符号の説明】

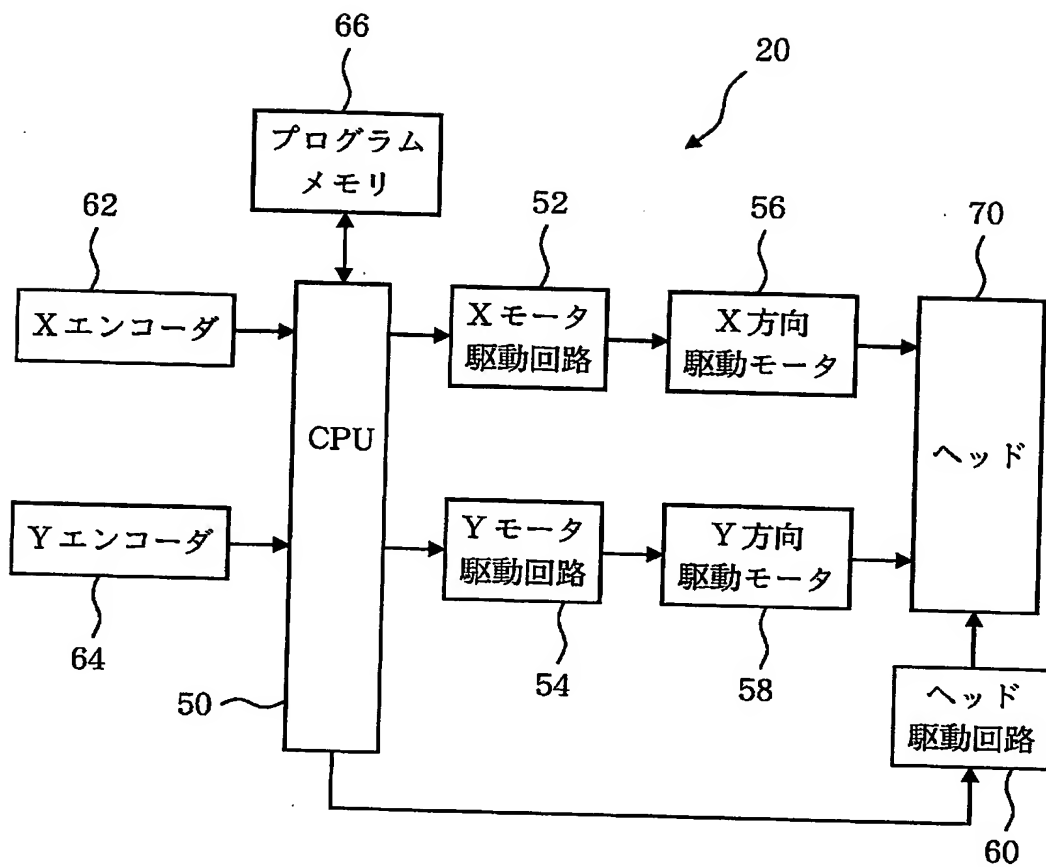
【 0 1 6 3 】

- 2 0 インクジェット装置
- 5 0 C P U
- 5 2 X モータ駆動回路
- 5 4 Y モータ駆動回路
- 5 6 X 方向駆動モータ
- 5 8 Y 方向駆動モータ
- 6 0 ヘッド駆動回路
- 6 2 X エンコーダ
- 6 4 Y エンコーダ
- 6 6 プログラムメモリ
- 7 0 ヘッド



【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 色材などの機能性物質によるにじみのない画像形成あるいはパターン形成が可能な液体組成物のセットを提供する。

【解決手段】 2種以上の液体組成物からなる印刷用の液体組成物のセットであって、色材などの機能性物質と、両親媒性のブロックコポリマーまたはグラフトコポリマーと、液体媒体を含有し、且つ  $pK_a$  の異なる第1及び第2の液体組成物を有し、前記第1の液体組成物と、前記第2の液体組成物を  $pH$  の異なる状態で接触させたときに、前記第1の液体組成物の  $pH$  が変化することで、前記第1の液体組成物に含まれる両親媒性のポリマーが増粘する液体組成物のセット。

【選択図】 図1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-146884
受付番号	50400822067
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 16 年 5 月 20 日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

## 【識別番号】

000001007

## 【住所又は居所】

東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号

## 【氏名又は名称】

キヤノン株式会社

## 【代理人】

申請人

## 【識別番号】

100069017

## 【住所又は居所】

東京都豊島区北大塚 2 丁目 11 番 5 号 平和堂ビル 403 号室 渡辺特許事務所

## 【氏名又は名称】

渡辺 徳廣

特願 2004-146884

ページ: 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001007]

1. 変更年月日  
[変更理由]

住 所  
氏 名

1990年 8月30日

新規登録

東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
キャノン株式会社